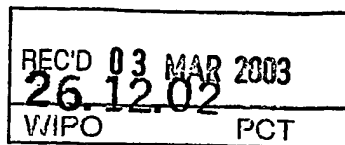


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年12月27日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-395801

[ST.10/C]:

[JP2001-395801]

出 願 人  
Applicant(s):

日本合成化学工業株式会社

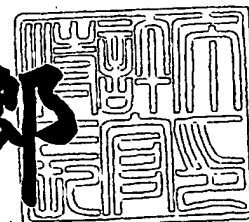
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3005894

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2001-131

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 29/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 北村 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 水谷 知由

【特許出願人】

【識別番号】 000004101

【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社

【代表者】 下坂 雅俊

【電話番号】 0726(43)2207

【連絡先】 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 知的財産グループ

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061012

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリビニルアルコール系フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20℃の水に10分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 2】 ガラス転移温度が20℃以下であることを特徴とする請求項1記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 3】 ケン化度が異なる2種以上のポリビニルアルコール系樹脂を含有してなる樹脂組成物を製膜してなることを特徴とする請求項1又は2記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 4】 樹脂組成物が、ケン化度の異なる2種のポリビニルアルコール系樹脂からなり、かつケン化度の低い方のポリビニルアルコール系樹脂(A)のケン化度とケン化度の高い方のポリビニルアルコール系樹脂(B)のケン化度の差が3モル%以上であることを特徴とする請求項3記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 5】 ポリビニルアルコール系樹脂(A)のケン化度が70モル%以上82モル%未満、ポリビニルアルコール系樹脂(B)のケン化度が82モル%以上であることを特徴とする請求項4記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 6】 ポリビニルアルコール系樹脂(A)とポリビニルアルコール系樹脂(B)の含有割合が50/50~90/10(重量比)であることを特徴とする請求項4又は5記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 7】 更に、平均粒子径が1~10 $\mu$ mの無機粉体(C)を含有してなることを特徴とする請求項1~6いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 8】 更に、可塑剤(D)を含有してなることを特徴とする請求項1~7いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項9】 薬剤包装に用いることを特徴とする請求項1～8いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項10】 充填する薬剤が常温において液体であることを特徴とする請求項9記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷水溶解性に優れたポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）系フィルムに関し、更に詳しくは、高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないPVA系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、PVA系フィルムは、その水溶性を生かして、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）用途、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材、等に用いられている。

中でも、農薬や洗剤等の薬剤のユニット包装用途では、使用時に一々計量する手間が省けるうえ、手を汚したりすることもないという利点がある。

これらに用いられる水溶性フィルムのPVAとしては、水溶解性、特に低温（冷）水溶解性を有するケン化度80～90モル%程度のPVAが一般的である。

【0003】

しかし、これら低ケン化度PVAのみでは、低温での溶解性がまだまだ不十分であったり、アルカリ性物質を内包する場合にはアルカリ性物質との接触でケン化が進み冷水溶解性が低下したり、湿度の影響により皺や伸び等のフィルム外観変化を起こしたりといった問題などがあった。

【0004】

かかる対策として、冷水溶解性を改良すべく、例えば①特公昭43-1487号公報では、ケン化度97モル%以上の高ケン化PVAとケン化度75～92モ

ル%の低ケン化PVAと澱粉からなるPVA系フィルムが、②特開平63-168437号公報では、オキシアルキレン基、スルホン酸基、カチオン性基の少なくとも一種を含有するPVAを製膜してなるアルカリ性物質包装用PVAフィルムが、③特開平10-60207号公報では、アニオン性基による変性率が2.0~40.0モル%の変性PVAと平均粒径が150 $\mu$ m以下の水不溶もしくは難溶性の微粉末とを含有してなる水溶性フィルムが、それぞれ提案されている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記①~③の開示技術では、冷水溶解性は改善されているものの、更なる速溶性が求められる用途においてはまだまだ満足のいくものではなく、また、高温下下で放置した場合には皺や伸び等によるフィルムの外観変化が生じるなど問題が残るものであり、更なる改善が求められている。

## 【0006】

そこで、本発明ではこのような背景下において、冷水溶解性に優れ、更に高温下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないPVA系フィルムを提供することを目的とするものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

しかるに、本発明者等がかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、20℃の水に10分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下であるPVA系フィルムが上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

## 【0008】

尚、「20℃の水に10分以内で溶解する」というのは、フィルムを5cm×5cmのサイズにサンプリングし、かかるサンプルを治具に固定して、1リットルピーカーに入った20℃の水(1リットル)中に浸漬し、スターラーにより攪拌しながら、サンプルが溶解するまでの時間が10分以内であることをいい、ここで溶解とはかかるサンプルが視認できなくなることをいうが、このとき直径1

mm以下の不溶微粒子が分散している場合も本発明では溶解の意味に含めるものである。

## 【0009】

また、「乾燥雰囲気」とは、水分率1000ppm以下の状態のことをいい、更に、「貯蔵弾性率」とは、フィルムに特定周波数の振動を与えたときに測定される値で、本発明においては、調湿型粘弾性測定装置を用いて、①20℃、乾燥雰囲気条件下で、測定周波数2Hz、-50～150℃まで昇温速度3℃/minでフィルムを昇温しながら、連続的に貯蔵弾性率を測定して、20℃における測定値を貯蔵弾性率( $\alpha$ )とし、②20℃、80%RH条件下で、測定周波数2Hz、10～50℃まで昇温速度3℃/minでフィルムを昇温しながら、連続的に貯蔵弾性率を測定して、20℃における測定値を貯蔵弾性率( $\beta$ )とした。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明のPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するPVA系フィルムであって、かつ、20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下、好ましくは8以下であり、好ましい下限は3以上であることが必要であるが、10分を越えても溶解しない場合は例えばフィルムに包装した洗剤を使用して洗濯を行ったときに、洗剤が水槽中にうまく分散しなかったり、あるいはフィルムの一部が衣類に付着するなどの不都合が発生したり、長期間フィルムを保存すると水に溶解しなくなるなどの不都合が生じ、本発明の効果が得られない。

また、かかる貯蔵弾性率( $\alpha$ )と( $\beta$ )の比( $\alpha/\beta$ )が10を越えると長期間保存した場合、包剤に皸が入ったり、ブロッキングを起こしたり、水溶性が低下するなどの問題が生じ本発明の効果は得られない。

## 【0011】

また、特に上記貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $10^6 \sim 10^8$ Paであることが好ましい。一方、上記貯蔵弾性率( $\beta$ )は、上記貯蔵弾性率( $\alpha$ )の値において、 $\alpha/\beta$ が10以下となるような範囲であればよい。

貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) が  $10^6$  Pa 未満では包装時のフィルム強度が不足し、内容物を充填する場合に用いられる自動充填機等の装置に耐えられなかったり、あるいは内容物の重量に耐えられないなどの不都合を生じ、 $10^8$  Pa を越えるとフィルムを袋状に加工する場合にピンホールが発生したり、内容物を包装し輸送する場合などの衝撃でクラック等が生じ、内容物が外部へ漏れたりするため好ましくない。

## 【0012】

本発明において、上記規定範囲を満足する方法としては特に限定されないが、例えば、(1) ケン化度が異なる2種以上のPVA系樹脂を含有する樹脂組成物を製膜してなる方法、(2) 無機フィラーや難溶性の有機フィラー（アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等）を20℃の冷水に溶解するPVA系樹脂100重量部に対して、1～50重量部含有してなる樹脂組成物を製膜してなる方法、(3) PVA系樹脂とPVA系樹脂以外の水溶性樹脂をブレンドして、製膜してなる方法、等が挙げられる。中でもコストなどの点から、(1)の方法が好ましく採用される。

## 【0013】

以下、特に(1)の方法について具体的に説明する。

本発明で用いられるPVA系樹脂としては、特に限定されることなく、公知の方法で製造することができる。即ち、ビニルエステル系化合物を重合して得られたビニルエステル系重合体をケン化して得られるものである。

## 【0014】

かかるビニルエステル系化合物としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が単独又は併用で用いられるが、実用上は酢酸ビニルが好適である。

## 【0015】

また、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、他の単量体を共重合させることも可能で、かかる単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等のオ

レフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシプロピレン（メタ）アリルエーテル等のポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1，1-ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等を挙げることができる。

## 【0016】

重合（又は共重合）を行うに当たっては、特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、普通メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、乳化重合、懸濁重合も可能である。

## 【0017】

また、重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの公知のラジカル重合触媒を用いて行われ、反応温度は35℃～沸点（更には40～80℃、特には50～80℃）程度の範囲から選択される。

## 【0018】



得られたビニルエステル系重合体をケン化するに当たっては、該重合体をアルコールに溶解してアルカリ触媒の存在下に行なわれる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の共重合体の濃度は20～50重量%の範囲から選ばれる。

## 【0019】

ケン化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコールの如きアルカリ触媒を用いることができる。かかる触媒の使用量はビニルエステルに対して1～100ミリモル当量にすればよい。尚、場合によっては、酸触媒によりケン化することも可能である。

## 【0020】

かくしてPVA系樹脂が得られるが、本発明では、ケン化度が異なる2種以上のPVA系樹脂を含有してなる樹脂組成物を用いることが好ましく、更には、かかる樹脂組成物が、ケン化度の異なる2種のPVA系樹脂からなり、かつケン化度の低い方のPVA系樹脂(A)のケン化度とケン化度の高い方のPVA系樹脂(B)のケン化度の差が3モル%以上、特には3～20モル%、更には5～18モル%であることが特に好ましい。かかるPVA系樹脂(A)とPVA系樹脂(B)のケン化度の差が3モル%未満では、フィルムの冷水溶解性と高温下における皺や伸びの抑制効果の両立が困難となり好ましくない。

## 【0021】

更に本発明では、上記ケン化度の低い方のPVA系樹脂(A)において、そのケン化度が55モル%以上、好ましくは60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上で、かつ82モル%未満、好ましくは80モル%以下であることが好ましく、一方、上記ケン化度の高い方のPVA系樹脂(B)のケン化度が82モル%以上、好ましくは88モル%以上であることが好ましい。

かかるPVA系樹脂(A)のケン化度が55モル%未満では耐溶剤性が低下し、82モル%以上では冷水溶解性が低下し好ましくなく、PVA系樹脂(B)のケン化度が82モル%未満では高温下においてフィルムの強度が大幅に低下し好ましくない。

## 【0022】

また、PVA系樹脂(A)及びPVA系樹脂(B)の20℃における4重量%粘度については特に限定されないが、PVA系樹脂(A)では、2~70mPa・s、更には2~60mPa・sであることが好ましく、PVA系樹脂(B)についても、2~70mPa・s、更には2~60mPa・sであることが好ましい。

## 【0023】

PVA系樹脂(A)の粘度が2mPa・s未満ではフィルムの機械強度が不足し、逆に70mPa・sを越えるとフィルム製膜時の水溶液粘度が高くなり、生産性が低下するなど実用上好ましくない。一方、PVA系樹脂(B)についても同様に、その粘度が2mPa・s未満ではフィルムの機械強度が不足し、逆に70mPa・sを越えるとフィルム製膜時の水溶液粘度が高くなり、生産性が低下するなど実用上好ましくない。

## 【0024】

また、PVA系樹脂(A)とPVA系樹脂(B)の含有割合については、特に限定されないが、その含有割合(A)/(B)を50/50~90/10(重量比)、特には55/45~80/20(重量比)とすることが好ましく、かかる含有割合が、50/50(重量比)未満では冷水溶解性が低下し、90/10(重量比)を越えると高温度下において皺や伸びが発生しやすくなり好ましくない。

## 【0025】

かくしてPVA系樹脂(A)及びPVA系樹脂(B)を含有してなる樹脂組成物が得られ、かかる樹脂組成物を製膜することにより、本発明のPVA系フィルムが得られるが、本発明では、上記ケン化度の異なる2種以上のPVA系樹脂の他に、無機粉体(C)を含有することが好ましく、かかる無機粉体(C)の平均粒子径としては1~10 $\mu$ mであることが好ましい。かかる平均粒子径が1 $\mu$ m未満ではフィルムのブロッキング抑制効果が少なく、10 $\mu$ mを越えるとフィルムの外観が悪くなり商品価値が低下し好ましくない。

## 【0026】

上記無機粉体 (C) としては特に限定されず、例えばタルク、クレー、二酸化ケイ素、ケイ藻土、カオリン、雲母、アスベスト、石膏、グラファイト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ウイスキー状炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト、ドロマイト、チタン酸カリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、加工鉱物繊維、炭素繊維、炭素中空球、ベントナイト、モンモリロナイト、銅粉、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、リン酸ナトリウム、クロム酸カリウム、クエン酸カルシウム等が挙げられる。

## 【0027】

かかる無機粉体 (C) の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂の合計100重量部に対して0.1～50重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.5～10重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満ではブロッキング抑制効果が少なく、50重量部を越えるとフィルムの引張伸度が低下し好ましくない。

## 【0028】

本発明では更に、低温でのフィルムの可とう性やフィルム製造時の作業性等の目的で、可塑剤 (D) を含有することが好ましく、かかる可塑剤 (D) としては特に限定されず、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、還元麦芽糖水あめ類、還元乳糖、還元水あめ（還元澱粉糖化物）、ソルビトール、マンニトール、キシリトール等が挙げられるが、中でもトリメチロールプロパンが好適である。

## 【0029】

可塑剤 (D) の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂の合計100重量部に対して0.1～50重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～40重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満では可塑効果が低く、50重量

部を越えると経時的に可塑剤が表面よりブリードしやすくなり好ましくない。

#### 【0030】

また本発明では、ブロッキング防止や機械強度の調整の目的で、澱粉を含有させることも好ましく、かかる澱粉としては、生澱粉（トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等）；物理的変性澱粉（ $\alpha$ -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）；酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）；化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）；化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）等が挙げられる。尚、化学変性澱粉誘導体のうちエステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉等、エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉等、カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物等、架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉等が挙げられ、中でも入手の容易さや経済性点から、生澱粉が好適である。

#### 【0031】

かかる澱粉の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂の合計100重量部に対して0.1～40重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～30重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満ではブロッキング抑制効果が低く、また機械強度の改善効果も少なく、40重量部を越えるとフィルムの外観や引張伸度が大幅に低下し好ましくない。

#### 【0032】

かくして本発明では、ケン化度の異なる2種以上のPVA系樹脂、特に好まし

くはケン化度が3モル%以上異なる2種のPVA系樹脂(A)とPVA系樹脂(B)を含有してなる樹脂組成物、好ましくは更に無機粉末(C)及び/又は可塑剤(D)を含有してなる樹脂組成物を製膜(フィルム化)してPVA系フィルムとすればよく、かかる製膜に当たっては、特に限定されることなく流延法等の公知の方法を採用することができる。

### 【0033】

例えば、流延法について、より具体的に説明すれば、上記樹脂組成物(粉末)に水を加えて固形分濃度が10~50重量%(更には15~35重量%)の樹脂組成物の水溶液を得て、必要に応じて、界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルノニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル等)を、樹脂組成物100重量部に対して、それぞれ0.1~10重量部(好ましくは0.3~5重量部)、0.1~10重量部(好ましくは0.3~5重量部)配合した後、表面温度が90~100℃程度の金属ロールや金属ドラムの表面に流延乾燥させて本発明のPVA系フィルムを得ることができる。

また、アプリケーションターを用いて、樹脂組成物の水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンフィルム等のプラスチック基材あるいは金属基材上にキャストして、乾燥させてPVA系フィルムを得ることもできる。

ここで、流延法について説明したが、本発明ではこれに限定されるものではない。

### 【0034】

かくして上記方法によりPVA系フィルムが得られるのであるが、本発明では特に、フィルムのガラス転移温度が20℃以下、特に-10~15℃、更には

- 5 ~ 1 0 ° C であることが好ましく、2 0 ° C を越えると環境によるフィルムの機械強度の変化が大きくなり好ましくない。

該 P V A 系フィルムのガラス転移温度を 2 0 ° C とするに当たっては、可塑剤の種類及び添加量、P V A 系樹脂のケン化度、製膜時の熱処理温度、フィルム中の水分量を、適宜調整することにより達成できる。

【 0 0 3 5 】

本発明の P V A 系フィルムにおいては、その厚みは、用途により一概に言えないが、5 ~ 1 0 0 μ m、特に 1 0 ~ 8 0 μ m であることが好ましく、かかる厚みが 5 μ m 未満ではフィルムの機械的強度が低下し、逆に 1 0 0 μ m を越えると冷水での溶解速度が大幅に遅くなり、また製膜時の効率も低下し好ましくない。

【 0 0 3 6 】

また、該フィルムの表面はプレーンであってもよいが、該フィルムの片面或いは両面にエンボス模様や梨地模様等を施しておいても良い。

尚、本発明の P V A 系フィルムには、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の水溶性高分子（ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、デキストリン、キトサン、キチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等）、防錆剤、着色剤尚を含有させることも可能である。

【 0 0 3 7 】

かくして得られた P V A 系フィルムは、冷水溶解性に優れ、更に高温度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ない P V A 系フィルムとなり、各種用途の水溶性フィルムとして有用であり、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）用途をはじめ、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・刺繍用基布等の一時的基材、等の用途にも利用することができるが、中でも薬剤包装用途に非常に有用である。

【 0 0 3 8 】

薬剤包装用途として用いる場合には、充填する薬剤としては、粉末は勿論のこと、常温において液体である薬剤（液体洗剤等）である場合も好ましく、特に液体である場合には本発明の効果が顕著に発揮される。

【0039】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

尚、例中「%」、「部」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

【0040】

実施例1

ケン化度72モル%、20℃における4%粘度6mPa・sのPVA(A)60部と、ケン化度98.5モル%、20℃における4%粘度5mPa・sのPVA(B)40部、二酸化ケイ素(平均粒子径6.4μm)(C)2部、トリメチロールプロパン(D)20部、及び水690部を混合して固形分15%のPVA水溶液を得た。

得られたPVA水溶液を、アプリケーションを用いて、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にキャストし、その後90℃で10分間乾燥して、厚さ60μmのPVA系フィルムを得た。

【0041】

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $4.0 \times 10^7$ Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )は $6.0 \times 10^6$ Paであり、その比( $\alpha/\beta$ )は6.7であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は6℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、以下の評価を行った。

【0042】

(初期冷水溶解性)

得られたPVA系フィルムを3cm×5cmのサイズにカットし、治具に固定し、1リットルビーカーに入った5℃の水(1リットル)中に浸漬し、スターラーにより攪拌しながら、フィルムが溶解するまでの時間(秒)を測定した。ここで溶解とはかかるフィルムが視認できなくなることをいい、このとき直径1mm以下の不溶微粒子が分散している場合も溶解の意味に含めるものである。

【0043】

## (耐久性)

## ①フィルム外観変化

得られたPVA系フィルムを6cm×9cmのサイズにカットした後、そのフィルムを2枚用意して、ヒートシーラーにより3辺をシールして袋状を作製し、かかる袋にグリセリン40gを充填し、更にヒートシーラーにより密封した。これを30℃×80%RHの環境下に2週間放置した後のフィルムの外観変化（皺及び伸び）を下記の基準で評価した。

○・・・皺や伸びがほとんど確認できなかった。

×・・・皺や伸びが明らかに確認できた。

【0044】

## ②冷水溶解性

得られたPVA系フィルムから上記と同様にして袋を作製し、グリセリン40gを充填して密封し、これを30℃×80%RHの環境下に4週間放置した後、かかる袋から3cm×5cmのサイズにカットして1枚のフィルムを得、上記の初期冷水溶解性の評価と同様にして該フィルムが溶解するまでの時間（秒）を測定した。

【0045】

## 実施例2

実施例1において、PVA系樹脂(A)としてケン化度72モル%、20℃における4%粘度6mPa・sのPVAを70部、PVA系樹脂(B)としてケン化度98.5モル%、20℃における4%粘度5mPa・sのPVAを30部に変更した以外は同様に行い、PVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $3.3 \times 10^7$ Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )は $4.3 \times 10^6$ Paであり、その比( $\alpha/\beta$ )は7.7であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は8℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。

【0046】



## 実施例 3

実施例 1 において、PVA 系樹脂 (A) としてケン化度 72 モル%、20℃における 4% 粘度 6 mPa・s の PVA を 70 部、PVA 系樹脂 (B) としてケン化度 88 モル%、20℃における 4% 粘度 5 mPa・s の PVA を 30 部に変更した以外は同様に行い、PVA 系フィルムを得た。

得られた PVA 系フィルムは、20℃の水に 10 分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) は  $3.7 \times 10^7$  Pa、20℃×80%RH 条件下での貯蔵弾性率 ( $\beta$ ) は  $7.2 \times 10^6$  Pa であり、その比 ( $\alpha/\beta$ ) は 5.1 であった。また、得られた PVA 系フィルムのガラス転移温度は 8℃であった。

得られた PVA 系フィルムについて、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0047】

## 比較例 1

ケン化度 98.5 モル%、20℃における 4% 粘度 5 mPa・s の PVA (B) 100 部、二酸化ケイ素 (平均粒子径 6.4  $\mu$ m) (C) 2 部、グリセリン (D) 10 部、及び水 635 部を混合して固形分 15% の PVA 水溶液を得た以外は実施例 1 と同様にして PVA 系フィルムを得た。

得られた PVA 系フィルムは、20℃の水に 10 分以内で溶解しないものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) は  $1.2 \times 10^9$  Pa、20℃×80%RH 条件下での貯蔵弾性率 ( $\beta$ ) は  $2.8 \times 10^7$  Pa であり、その比 ( $\alpha/\beta$ ) は 42 であった。また、得られた PVA 系フィルムのガラス転移温度は 25℃であった。

得られた PVA 系フィルムについて、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0048】

## 比較例 2

ケン化度 72 モル%、20℃における 4% 粘度 6 mPa・s の PVA (A) 100 部、二酸化ケイ素 (平均粒子径 6.4  $\mu$ m) (C) 2 部、グリセリン (D) 10 部、及び水 635 部を混合して固形分 15% の PVA 水溶液を得た以外は実施例 1 と同様にして PVA 系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $2.8 \times 10^8$ Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )は $4.4 \times 10^6$ Paであり、その比( $\alpha/\beta$ )は64であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は30℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。

【0049】

### 比較例3

実施例1において、PVA系樹脂(A)としてケン化度72モル%、20℃における4%粘度6mPa・sのPVAを60部、PVA系樹脂(B)としてケン化度88モル%、20℃における4%粘度5mPa・sのPVAを40部に変更した以外は同様に行い、PVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $8.7 \times 10^7$ Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )は $8.3 \times 10^6$ Paであり、その比( $\alpha/\beta$ )は11であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は16℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0050】

〔表1〕

		初期冷水溶解性 (秒)	耐久性	
			①フィルム外観変化	②冷水溶解性(秒)
実施例1		50	○	82
" 2		50	○	82
" 3		60	○	88
比較例1		不溶	○	不溶
" 2		50	×	85
" 3		75	○	101

【 0 0 5 1 】

## 【発明の効果】

本発明のPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するPVA系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下であるため、冷水溶解性に優れ、更に高温度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないPVA系フィルムとなり、各種用途の水溶性フィルムとして有用であり、農薬や洗剤等の薬剤の包装(ユニット包装)用途をはじめ、(水圧)転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・刺繍用基布等の一時的基材、等の用途にも利用することができるが、中でも薬剤包装用途に非常に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないポリビニルアルコール系フィルムを提供することを目的とを提供すること。

【解決手段】 20℃の水に10分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下であるポリビニルアルコール系フィルム。

【選択図】 なし

特2001-395801

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-395801
受付番号	50101908847
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年12月28日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成13年12月27日

次頁無

特2001-395801

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004101]

1. 変更年月日 1997年 4月21日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル  
タワーイースト

氏 名 日本合成化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**